

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053249

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl. C04B 24/26
C04B 24/32
// C04B103:40
C04B103:50

(21)Application number : 06-122808 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD
N M B:KK

(22)Date of filing : 03.06.1994 (72)Inventor : TANAKA YOSHIO
OTA AKIRA
TAWARA HIDEYUKI
HIRATA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 05140986 Priority date : 11.06.1993 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high-strength concrete with a high water reduction rate by using a cement dispersant consisting of an aq. composition contg. a water-soluble polymer and an oxyalkylene antifoaming agent.

CONSTITUTION: The oxyalkylene antifoaming agent is added dispersing at $\leq 20\mu\text{m}$ by 0.01-10wt.% to a mixture contg. 5-98wt.% (alkoxy)polyalkylene glycol mono(meth)acrylate, 2-95wt.% (meth)acrylic monomer and 0-50wt.% of other copolymerizable monomers (where the total of monomers is controlled to 100wt.%) to polymerize the monomers, and a water-soluble polymer A having 500-500,000 weight average mol.wt. and stable for $\geq 24\text{hr}$ on standing. Meanwhile, the component A is neutralized with an alkaline substance to obtain a copolymer B, and the component A is cross-linked with a cross-linking agent to obtain a cross-linked copolymer C. The component A, B or C is added by 0.01-1.0wt.% to cement as a cement dispersant and used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3180864

[Date of registration] 20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-07463

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.05.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53249

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26	E			
	F			
24/32	A			
// C04B103:40				
103:50				

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全22頁)

(21) 出願番号	特願平6-122808	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月3日	(71) 出願人	000227098 株式会社エヌエムビー 東京都港区六本木3丁目16番26号
(31) 優先権主張番号	特願平5-140986	(72) 発明者	田中 義夫 東京都狛江市和泉本町4-4-3-904
(32) 優先日	平5(1993)6月11日	(72) 発明者	太田 晃 神奈川県茅ヶ崎市円蔵1-5-42
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性に優れ適切な空気量を連行できるため、高減水率で高強度のコンクリートを安定して調製できるセメント分散剤を提供する。

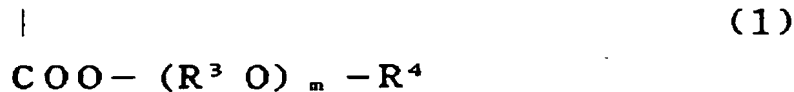
【構成】 不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物を単量体混合物に対し0.01~10重量%のオキシアルキレン系消泡剤の共存下に重合して得られた共重合体またはその中和物からなる。

1

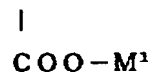
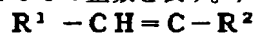
【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性重合体 (I) およびオキシアルキレン系消泡剤 (II) を含む水性組成物からなるセメント分散剤であって、該消泡剤が水性媒体中に溶解もしくは粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子で分散しており、かつ該水性組成物が静置状態で24時間以上安定であることを特徴とするセメント分散剤。

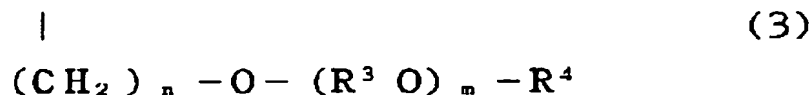
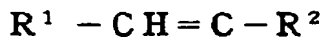
【請求項2】 該水溶性重合体 (I) が以下の (A) ~ (C) で示される共重合体の少なくとも1つ以上を主成分とするものである請求項1に記載のセメント分散剤。 10



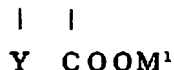
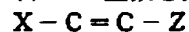
(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2~4のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数1~22のアルキル基を表し、 m は1~100の整数を表す。) で表され



(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸系単量体 (b) 2~95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) 0~50重量% (ただし、(a)、(b) および



(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2~4のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数1~22のアルキル基を表し、 n は0もしくは1の整数を表し、 m は1~



(ただし、式中、 X および Y はそれぞれ独立に水素、メチル基または $-\text{COOM}^2$ を表し、 Z は $-\text{CH}_3$ 、 COOM^2 、水素またはメチル基を表すが、この際、 X 、 Y および Z の少なくとも二つは水素またはメチル基であり、 M^1 および M^2 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1~20のアルキル基もしくは炭素数2~4のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアル 50

2

不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物 (III) を重合して得られる共重合体 (A)、該共重合体 (A) をさらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体 (B) および該共重合体 (A) をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体 (C)。

【請求項3】 該単量体混合物 (III) が、下記一般式 (1)

【化1】

る (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (a) 5~98重量%、下記一般式 (2)

【化2】

(2)

(c) の合計は100重量%である。) からなるものである請求項2に記載のセメント分散剤。

【請求項4】 該単量体混合物 (III) が下記一般式 (3)

【化3】

100の整数を表す。) で表される (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系単量体 (d) 5~98重量%、下記一般式 (4)

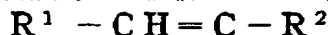
【化4】

(4)

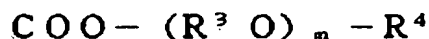
キレングリコールを表すが、 M^1 もしくは M^2 の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式 (4) が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む) で表される不飽和カルボン酸系単量体 (e) 2~95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (f) 0~50重量% (ただし、(d)、(e) および (f) の合計は100重量%である) からなるものである請求項2

に記載のセメント分散剤。

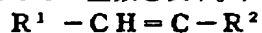
【請求項 5】 該単量体混合物 (I I I) が炭素数 2 ～ 1 2 の α -オレフィン系単量体 (g) 5 ～ 9 8 重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体 (h) 2 ～ 9 5 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (i) 0 ～ 5 0 重量% (ただし、(g)、(h) および (i) の合計は 1 0 0 重量%である) からなるものである請求項 2 に記載のセメント分散剤。



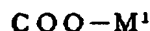
|



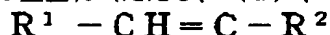
(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数 1 ～ 2 2 のアルキル基を表し、 m は 1 ～ 1 0 0 の整数を表す。) で表され



|



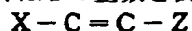
(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸系単量体 (b) 2 ～ 9 5 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) 0 ～ 5 0 重量% (ただし、(a)、(b) および



|



(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数 1 ～ 2 2 のアルキル基を表し、 n は 0 もしくは 1 の整数を表し、 m は 1 ～



| |



(ただし、式中、 X および Y はそれぞれ独立に水素、メチル基または $-COOM^1$ を表し、 Z は $-CH^1 COO M^1$ 、水素またはメチル基を表すが、この際、 X 、 Y および Z の少なくとも二つは水素またはメチル基であり、 M^1 および M^2 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基もしくは炭素数 2 ～ 4 のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数 2 ～ 1 0 0 のポリアルキレングリコールを表すが、 M^1 および M^2 の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、

【請求項 6】 オキシアルキレン系消泡剤存在下に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物 (I I I) を重合することを特徴とするセメント分散剤の製造方法。

【請求項 7】 該単量体混合物 (I I I) が下記一般式 (1)

【化 5】

(1)

る (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (a) 5 ～ 9 8 重量%、下記一般式 (2)

【化 6】

(2)

(c) の合計は 1 0 0 重量%である。) からなるものである請求項 6 に記載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項 8】 該単量体混合物 (I I I) が下記一般式 (3)

【化 7】

(3)

1 0 0 の整数を表す。) で表される (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系単量体 (d) 5 ～ 9 8 重量%、下記一般式 (4)

【化 8】

(4)

有機アミン基である。また、一般式 (4) が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む) で表される不飽和カルボン酸系単量体 (e) 2 ～ 9 5 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (f) 0 ～ 5 0 重量% (ただし、(d)、(e) および (f) の合計は 1 0 0 重量%である) からなるものである請求項 6 に記載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項 9】 該単量体混合物 (I I I) が炭素数 2 ～ 1 2 の α -オレフィン系単量体 (g) 5 ～ 9 8 重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体 (h) 2

～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(i) 0～50重量%(ただし、(g)、(h)、および(i)の合計は100重量%である)からなるものである請求項6に記載のセメント分散剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

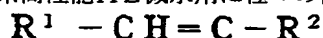
【産業上の利用分野】本発明は、セメント分散剤およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリートといったいわゆるセメント配合物において、セメント粒子の分散性を向上させてセメント配合物の流動性を高め、しかも得られた流動性の経時的な低下を防止し、かつ適切な空気量を連行させてセメント配合物に良好な作業性と硬化物強度を与えるセメント分散剤およびその製造方法に関する。

【0002】

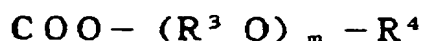
【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施行性と耐久性を向上させることが強く求められてきたなかで、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント分散剤に対する技術革新が盛んに行われている。

【0003】従来の施行性改善の手法としては、AE減水剤を添加した流動性(以下「スランプ」という。)の低い生コンクリートをプラントで製造し、生コン車にて打設現場まで運搬した後、これに流動化剤を添加して流動化させ、スランプを所定の値まで高める流動化工法がとられていた。しかしながら、この工法は、生コン車で流動化剤をコンクリートに添加して攪拌混合するため、この際に発生する騒音および排気ガスの問題や得られた流動化コンクリートの品質の責任の所在、流動化コンクリートの流動性の極端な経時的低下(以下「スランプロス」という。)等の諸問題があった。

【0004】そこで、高い減水性を有しかつスランプロスが極めて小さい、生コンプラントで添加できるいわゆる高性能AE減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系およびポリカルボン酸系等が市販されている。この中で、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、高い減水性を有しかつスランプロスも防止できるという優れた特徴を有する反面、コンクリート中に連行する空気量が多くなり易いという欠点を有するために安定した所定のコンクリート強度が得られない場合があった。そのため、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤に種々の消泡剤を配合



|



【0011】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞ

する方法が提案されている。例えば、特開昭63-156049号公報では、消泡剤にプロピレンオキシドとエチレンオキシドとを主成分とする共重合化合物が提案されており、特開平4-119955号公報では、プロピレンオキシドをその両端に含むエチレンオキシドとのブロック共重合体が提案されている。しかし、消泡剤は本質的に水不溶性であるので、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤と消泡剤との混合物を用いる従来方法では、混合物の貯蔵安定性が悪く消泡剤が分離し易いため、この混合物をコンクリートに使用した場合に連行空気量の調整が困難となって安定した所定のスランプが得られず施行性やコンクリートの強度が低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、高い減水性を有しかつスランプロスを防止するというポリカルボン酸系高性能AE減水剤の特徴を損なうことなく、貯蔵安定性に優れセメント配合物に適切な空気量を連行できるため、セメント配合物に所定の強度を安定して付与し得るセメント分散剤およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、水溶性重合体(I)およびオキシアルキレン系消泡剤(II)を含む水性組成物からなるセメント分散剤であって、該消泡剤が水性媒体中に溶解もしくは粒子径20 μ m以下の粒子で分散しており、かつ該水性組成物が静置状態で24時間以上安定であることを特徴とするセメント分散剤により達成される。

【0007】本発明はまた、該水溶性重合体(I)が以下の(A)～(C)で示される共重合体の少なくとも1つ以上を主成分とするものである前記セメント分散剤である。

【0008】不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物(III)を重合して得られる共重合体(A)、該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体(B)および該共重合体(A)をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体(C)。

【0009】本発明はさらに、該単量体混合物(III)が、下記一般式(1)

【0010】

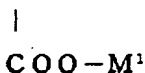
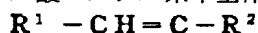
【化9】

(1)

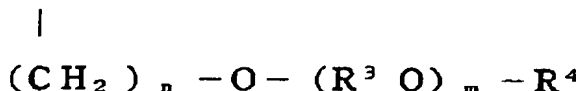
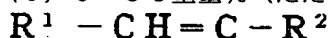
【0011】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞ 50 れ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2～

7

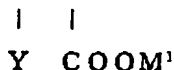
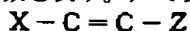
4のアルキレン基を表し、 R^1 は水素または炭素数1～22のアルキル基を表し、 m は1～100の整数を表す。)で表される(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)5



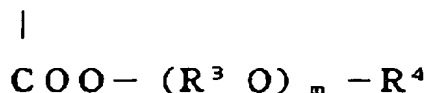
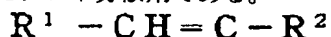
【0013】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸系単量体(b)2～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(c)0～50重量%(ただし、(a)、



【0016】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数1～22のアルキル基を表し、 n は0もしくは1の整数を表し、 m は1～100の整数を表す。)で表される(アル



【0018】(ただし、式中、 X および Y はそれぞれ独立に水素、メチル基または $-COOM^2$ を表し、 Z は $-CH_2$ 、 $COOM^2$ 、水素またはメチル基を表すが、この際、 X 、 Y および Z の少なくとも二つは水素またはメチル基であり、 M^1 および M^2 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数2～4のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールを表すが、 M^1 もしくは M^2 の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式(4)が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む)で表される不飽和カルボン酸系単量体(e)2～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(f)0～50重量%(ただし、(d)、(e)および(f)の合計は100重量%である)からなるものである前記セメント分散剤である。



8

～98重量%、下記一般式(2)

【0012】

【化10】

(2)

(b)および(c)の合計は100重量%である。)からなるものである前記セメント分散剤である。

【0014】本発明はまた、該単量体混合物(III)が下記一般式(3)

【0015】

【化11】

(3)

20 コキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体(d)5～98重量%、下記一般式(4)

【0017】

【化12】

(4)

30 【0019】本発明はさらに、該単量体混合物(III)が炭素数2～12の α -オレフィン系単量体(g)5～98重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体(h)2～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(i)0～50重量%(ただし、(g)、(h)および(i)の合計は100重量%である)からなるものである前記セメント分散剤である。

40 【0020】上記諸目的は、オキシアルキレン系消泡剤存在下に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物(III)を重合することを特徴とするセメント分散剤の製造方法によっても達成される。

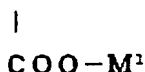
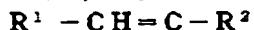
【0021】本発明はまた、該単量体混合物(III)が下記一般式(1)

【0022】

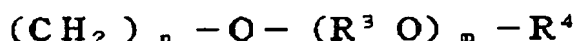
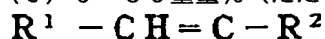
【化13】

(1)

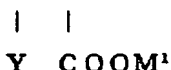
【0023】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数1～22のアルキル基を表し、 m は1～100の整数を表す。)で表される(アルコキシ)ポリアルキレングリコ



【0025】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素およびメチル基を表し、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸系単量体(b)2～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(c)0～50重量%(ただし、(a)、



【0028】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数1～22のアルキル基を表し、 n は0もしくは1の整数を表し、 m は1～100の整数を表す。)で表される(アル



【0030】(ただし、式中、 X および Y はそれぞれ独立に水素、メチル基または $-COOM^1$ を表し、 Z は $-CH_3$ 、 $COOM^1$ 、水素またはメチル基を表すが、この際、 X 、 Y および Z の少なくとも二つは水素またはメチル基であり、 M^1 および M^2 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数2～4のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールを表すが、 M^1 もしくは M^2 の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式(4)が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む)で表される不飽和カルボン酸系単量体(e)2～95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(f)0～50重量%(ただし、(d)、(e)および(f)の合計は100重量%である)からなるものである前記セメント分散剤の製造方法である。

【0031】本発明はまた、該単量体混合物(III)が炭素数2～12の α -オレフィン系単量体(g)5～98重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体(h)2～95重量%およびこれらの単量体と共

ールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)5～98重量%、下記一般式(2)

【0024】

【化14】

(2)

(b)および(c)の合計は100重量%である)からなるものである前記セメント分散剤の製造方法である。

【0026】本発明はさらに、該単量体混合物(III)が下記一般式(3)

【0027】

【化15】

(3)

コキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体(d)5～98重量%、下記一般式(4)

【0029】

【化16】

(4)

合可能なその他の単量体(i)0～50重量%(ただし、(g)、(h)および(i)の合計は100重量%である)からなるものである前記セメント分散剤の製造方法である。

【0032】

【作用】ポリカルボン酸系分散剤とは、必須成分として不飽和カルボン酸系単量体を含む単量体混合物(III)を重合して得られる共重合体(A)および/または該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体(B)および/または該共重合体(A)をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体(C)を主成分とするセメント分散剤の総称である。ここで不飽和カルボン酸系単量体とは、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸ならびにその一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸ならびにその一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、無水物あるいはこれらの酸と炭素数1～20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2～4個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコ

ールとのモノエステル類等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【 0 0 3 3 】 また、該単量体混合物（ⅠⅠⅠ）としては、前記一般式（１）で示される（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体（a） 5～98重量%、好ましくは50～97重量%、前記一般式（２）で示される（メタ）アクリル酸系単量体（b） 2～95重量%、好ましくは3～50重量%およびこれらの単量体と共重合可能な単量体（c） 0～50重量%、好ましくは0～30重量%（ただし、（a）、（b）および（c）の合計は100重量%）よりなる混合物；下記一般式（３）で示される（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系単量体（d） 5～98重量%、好ましくは50～97重量%、前記一般式（４）で示される不飽和カルボン酸系単量体（e） 2～95重量%、好ましくは3～50重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体（f） 0～50重量%、好ましくは0～30重量%（ただし、（d）、（e）および（f）の合計は100重量%）よりなる混合物および；炭素数1～12の α -オレフィン系単量体（g） 5～98重量%、好ましくは10～70重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体（h） 2～95重量%、好ましくは30～90重量%およびこれらの単量体と共重合可能な単量体（i） 0～50重量%、好ましくは0～30重量%（ただし、（g）、（h）および（i）の合計は100重量%）よりなる混合物の組み合わせで用いることがより好ましい。

【0034】本発明で用いられる単量体 (a) は、前記一般式で示されるものである。単量体 (a) の例としては、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコー

ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0035】単量体 (b) は、前記一般式で示されるものである。単量体 (b) の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができる。

【0036】単量体(c)は、単量体(a)および単量体(b)と共重合可能な単量体である。単量体(c)の例としては、炭素数1~20個の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸あるいはこれらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2~4個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのモノエステルあるいはジエステル類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミドなどの不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0037】単量体(d)の例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリエチレ

ングリコールポリプロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル等のアルコシキポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノクロチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノクロチルエーテル、ポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノクロチルエーテル、ポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル等のアルコシキポリアルキレングリコールモノクロチルエーテルを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0038】単量体 (e) の例としては、アクリル酸、

メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、無水物、あるいはこれらの酸と炭素数1～20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2～4個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0039】単量体 (f) の例としては、炭素数1～20個の脂肪族アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1～20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのジエステル； (メタ) アクリルアミド、 (メタ) アクリルアルキルアミドなどの不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル類；ビニルスルホン酸、 (メタ) アリルスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0040】単量体 (g) とは直鎖状または分岐状の炭素数2～12の不飽和炭化水素を意味し、その単量体 (g) の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、n-ペンテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、2-メチル-4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-4-ジメチル-2-ペンテン等を挙げることができる。ここで、イソブチレンとはイソブチレンを含むスペントBBをも意味する。好ましくは炭素数2～8の α -オレフィン、なかでも炭素数4～5の α -オレフィンが賞用される。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0041】単量体 (h) の例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコ酸、無水メサコン酸等を挙げることができる。なかでも反応性、品質、経済性などの面から無水マレイン酸がもっとも賞用される。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0042】単量体 (i) の例としては、 (メタ) アクリル酸およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモ

ニウム塩、有機アミン塩類；炭素数 1 ～ 2 0 個の脂肪族アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸あるいはこれらの酸と炭素数 1 ～ 2 0 の脂肪族アルコールまたは炭素数 2 ～ 4 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2 ～ 1 0 0 のポリアルキレングリコールとのモノエステルあるいはジエステル；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミドなどの不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル類；ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類などを挙げることができ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0043】オキシアルキレン系消泡剤（I I）の例としては、（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物などのポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2-エチルヘキシルエーテル、炭素数 1 2 ～ 1 4 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物などの（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどの（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オールなどのアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステルなどの（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステルなどの（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウムなどの（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステルなどの（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミンなどの（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0044】本発明における消泡剤の粒子径調整方法は、消泡剤の粒子径が 2 0 μ m 以下に調整可能であれば

特に制限はない。例えば消泡剤存在下にセメント分散剤を重合する方法や重合生成物に消泡剤を添加する方法があるが、前者の方法が得られるセメント分散剤の汎用性、作業性、性能の面で有用である。この場合、得られるセメント分散剤（水性組成物）が静置状態で 2 4 時間以上安定であることが必要である。安定性が 2 4 時間未満の場合は、消泡剤がコンクリート組成物中へ偏って混入しやすくなるために、局部的に空気が脱けたり、気泡が粗大化したりすることになる。このような気泡分布の不安定さは、コンクリートの流動性や強度に悪影響を及ぼし、安定した流動性や強度が得られなくなる。

【0045】また、上記手法はいかなる種類のセメント分散剤に対しても有効であるが、コンクリート中に連行する空気量が多くなり易いという欠点を有するポリカルボン酸系のセメント分散剤に対しては特に有効である。

【0046】共重合体（A）は、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分として含む単量体混合物（I I I）を前記消泡剤（I I）の存在下に重合して得られるものである。単量体混合物（I I I）中の不飽和カルボン酸系単量体の配合割合は 2 ～ 9 5 重量%の範囲とすることが好ましく、単量体混合物（I I I）が前述の（a）、

（b）および（c）からなる場合は 3 ～ 5 0 重量%の範囲、単量体混合物（I I I）が前述の（d）、（e）および（f）からなる場合は 3 ～ 5 0 重量%の範囲、単量体混合物（I I I）が前述の（g）、（h）および（i）からなる場合は 3 0 ～ 9 0 重量%とすることがさらに好ましい。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

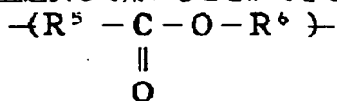
【0047】共重合体（A）を製造するには、重合開始剤を用いて前記単量体混合物（I I I）を前記消泡剤（I I）の存在下に共重合させればよい。消泡剤（I I）の使用量は、単量体混合物（I I I）に対して 0. 0 1 ～ 1 0 重量%、好ましくは 0. 0 5 ～ 5 重量%の範囲である。消泡剤（I I）の使用量が 0. 0 1 重量%未満では、セメント配合物への連行空気量の調整が困難となり安定した強度のセメント配合物が得られない。また、消泡剤（I I）の使用量が 1 0 重量%を超える多量では、得られるセメント分散剤の性能が低下して、流動性の良いセメント配合物が得られなくなる。

【0048】共重合体（A）を合成するための重合は、溶剤中での重合や溶剤を用いない塊状重合などの方法により行なうことができる。

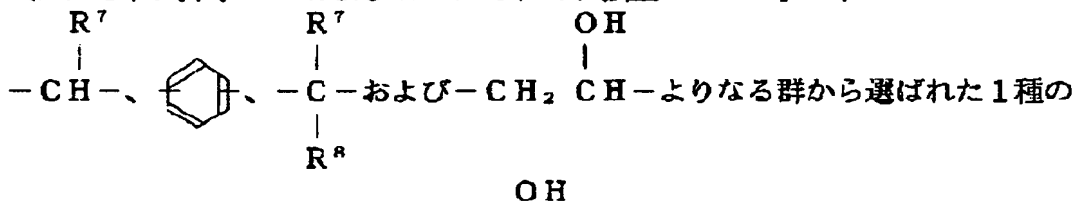
【0049】溶剤中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン化合物などが挙げられる。原料単量体および得られる共重合体

(A)の溶解性並びに該共重合体(A)の使用時の便からは、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが特に有効である。

【0050】水中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素：アゾビスー２－メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物などの水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウムなどの促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシドなどのパーオキシド；クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリルなどの芳香族アゾ化合物などが重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物などの促進剤を併用することもできる。さらに、水－低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。



(ただし、式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に $-CH_2-$ 、



ものである。ただし、 R^6 が $-\text{CH}_2\text{CH}-$ の場合は、 R^5 はなくてもよい。また、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に炭素数 1~5 のアルキル基を表わす。）

【0054】で表わされる2価の基のうちの少なくとも1個を構成単位として有するか、および／または形成しうる架橋剤が好ましい。

【0055】これらの架橋剤の例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリストールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等の

重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～120℃の範囲内で行なわれる。

【0051】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシドなどのパーオキシド；クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリルなどの脂肪族アゾ化合物などを用い、50～200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0052】このようにして得られた共重合体（A）は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体（B）および／または架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体（C）をセメント分散剤の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭酸塩などの無機塩；アンモニア；有機アミンなどが好ましいものとして挙げられる。また架橋剤としては、共重合体（A）の持つ官能基（カルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基など）と反応する化合物であれば特に制限はないが、下記一般式（5）

【 0 0 5 3 】

【化 1 7】

(5)

多価グリシジル化合物などを挙げることができる。

【0056】また、本発明のセメント分散剤として用いられる共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）もしくは架橋共重合（Ｃ）の原材料として用いられる共重合体

(A)の重量平均分子量(以下、平均分子量ともいう)としては、500~500,000の範囲とすることが好ましく、単量体混合物(III)が前述の(a)、(b)および(c)の単量体からなる場合は、5,000~500,000の範囲が、単量体混合物(III)が前述の(d)、(e)および(f)の単量体からなる場合は500~100,000の範囲が、単量体混合物(III)が前述の(g)、(h)および(i)の単量体からなる場合は、500~100,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が500未満

では、セメント分散剤の減水性能およびスランブロス防止性能が低下するために好ましくない。一方、500, 000を超える重量平均分子量では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。

【0057】共重合体(A)および/または共重合体(B)および/または架橋共重合体(C)は、水溶液あるいは水系エマルションの形態でセメント分散剤として使用することができ、用いる消泡剤(II)の種類および/または使用量を適宜調整することによってコンクリートなどのセメント配合物への空気連行性を任意に調節することができる。また、共重合体(A)および/または共重合体(B)および/または架橋共重合体(C)を主成分として他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用しても良い。このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤などを挙げることができる。

【0058】本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメントなどの水硬セメント、あるいは石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0059】本発明のセメント分散剤は、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。例えば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリートなどに使用する場合には、セメント重量の0.01~1.0%, 好ましくは、0.02~0.5%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すれば良い。この添加によりスランブの増大、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添加量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を越える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中特にことわりのない限り%は重量%を、また部は重量部を表すものとする。

【0061】

セメント分散剤(1)を製造するための実施例1
温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水1695部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル(エチレンオキシドの平均付加モル数10個)750部、メタクリル酸250部、オキシアルキレン系消泡剤であるプルロニックレー64(旭電化株式会社製のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン付加物)7部および水1500部からなる単量体水溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液672

部とのそれぞれを4時間で滴下し、滴下終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液168部を1時間で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量35,000の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(1)を得た。

【0062】セメント分散剤(2)~(5)を製造するための実施例2~5

以下、実施例1と同様の操作を行なって製造した本発明の共重合体(A)からなるセメント分散剤(2)~

(5)の内容を表1および表2にまとめて示す。

【0063】

セメント分散剤(6)を製造するための実施例6
温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水349,6部、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数5個)1648部、ポリオキシアルキレン系消泡剤であるC₁₁~₁₄アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物23,2部とを仕込み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。次に、マレイン酸687部、水1030部および過硫酸アンモニウム57,2部からなる単量体/重合開始剤混合水溶液を2時間で滴下し、滴下終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液527部を1時間で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量6,000の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(6)を得た。

【0064】

セメント分散剤(7)を製造するための実施例7
実施例1で得られたセメント分散剤(1)に、50%NaOH水溶液185部を滴下してpH8まで中和して、本発明のセメント分散剤(7)を得た。

【0065】セメント分散剤(8)~(21)を製造するための実施例8~21

以下、実施例7と同様の操作を行なって製造した本発明の共重合体(B)からなるセメント分散剤(8)~(21)の内容を表3および表4にまとめて示す。

【0066】

セメント分散剤(22)を製造するための実施例22
温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例1で得られた20%セメント分散剤(1)水溶液5000部(分散剤純分1000部)を仕込み、攪拌下に95℃まで加熱した。次に、o-フタル酸ジグリシジルエステル35部を添加し、その後3時間引き続いて95℃に温度を維持し、架橋反応を完結させ、架橋共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(22)を得た。

【0067】セメント分散剤(23)~(25)を製造するための実施例23~25

以下、実施例22と同様の操作を行なって製造した本発

明の架橋共重合体 (C) からなるセメント分散剤 (23) ~ (25) の内容を表 5 にまとめて示す。

【0068】

セメント分散剤 (26) を製造するための実施例 26
温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に 1-ヘキセン 420 部、無水マレイン酸 490 部、 $C_{12} \sim C_{14}$ アルコールのオキシエチレンオキシプロピレン付加物 9.1 部、アゾビスイソブチロニトリル 27 部、トルエン 2730 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃ で 7 時間反応させた後、析出した白色の重合体

を濾別収集し乾燥した。得られた共重合体 644 部に 10% 水酸化ナトリウム水溶液 2500 部を加え 90℃ で加熱攪拌し、平均分子量 6100 の共重合体からなる本発明のセメント分散剤 (26) を得た。

【0069】セメント分散剤 (27) ~ (28) を製造するための実施例 27 ~ 28

以下、実施例 26 と同様の操作を行なって製造した本発明の共重合体 (B) からなるセメント分散剤 (27) および (28) の内容を表 6 にまとめて示す。

【0070】

【表 1】

実施例	セメント分散剤	反応組成: [] 内数字は重量部			
		仕込溶媒	不飽和カルボン酸系単量体	その他の単量体	その他の単量体
1	(1)	水 [1695.0]	MAA [250.0]	MPEGMMA (n=10) [750.0]	
2	(2)	水 [1695.0]	AA [200.0]	PEGMA (n=25) [800.0]	
3	(3)	水 [1315.0]	MAA [250.0]	MPEGMMA (n=25) [740.0]	メタクリル酸メチル [10.0]
4	(4)	水 [1695.0]	MAA [300.0]	PEGMME (n=25) [700.0]	
5	(5)	水 [1800.0]	TEGMM [369.6]	PEGMAE (n=25) [630.4]	
6	(6)	水 [349.6]	MA [687.0]	PEGMAE (n=25) [1648.0]	

MAA : メタクリル酸

AA : アクリル酸

TEGMM : テトラエチレングリコールモノマレイン酸エステル

MA : マレイン酸

MPEGMMA : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル

PEGMA : ポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル

PEGMME : ポリエチレングリコールモノメタリルエーテル

PEGMAE : ポリエチレングリコールモノアリルエーテル

【0071】

【表 2】

実施例	反応組成：[] 内数字は重量部			反応温度 (°C)	分子量
	消泡剤 (II)		重合開始剤		
1	ブルロニック 1-64 a)	[7.0]	過硫酸アンモニウム [20.0]	95	35000
2	ポリエチレングリコールポリプロピレン グリコールノニルフェニルエーテル	[5.0]	アゾビス-2-メチルプロピオン アミジン塩酸塩 [20.0]	80	38000
3	C12~14アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物	[1.0]	過硫酸アンモニウム [40.0]	95	23000
4	サーフィノール 440 b)	[7.0]	過硫酸アンモニウム [20.0]	95	30000
5	ポリエチレングリコールポリプロピレン グリコールノニルフェニルエーテル	[5.0]	過硫酸アンモニウム [15.0]	95	10000
6	C12~14アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物	[23.2]	過硫酸アンモニウム [85.8]	95	6000

a) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物 (旭電化株式会社製)

b) アセチレンアルコールポリオキシエチレン付加物 (日信化学工業株式会社製)

c) 単量体混合物は 40% 水溶液で、重合開始剤は 5% 水溶液でそれぞれ添加を行なう。

実施例	セメント 分散剤	反応組成：[] 内数字は重量部					
		仕込溶媒	不飽和カルボ ン酸系単量体	その他の単量体		その他の単量体	
7	(7)	水 [1695.0]	MAA [250.0]	MPEGMAA (n=10)	[750.0]		
8	(8)	水 [2838.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=25)	[1200.0]		
9	(9)	水 [2838.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=25)	[1200.0]		
10	(10)	水 [2931.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=50)	[1200.0]		
11	(11)	水 [3158.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=50)	[1200.0]		
12	(12)	水 [3077.0]	MAA [177.0]	MPEGMAA (n=50)	[1262.0]		
13	(13)	水 [2972.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=75)	[1200.0]		
14	(14)	水 [3334.0]	SA [288.0]	MPEGMAA (n=50)	[1151.0]		
15	(15)	水 [2195.0]	MAA [239.0]	PEGMAA (n= 5)	[1200.0]		
16	(16)	水 [2823.0]	MAA [239.0]	MPEGMAA (n=50)	[1080.0]	スルホエチルメタクリ レートNa塩 [120.0]	
17	(17)	水 [2924.0]	MAA [215.0]	MPEGMAA (n=50)	[1200.0]	アクリル酸メチル [24.0]	
18	(18)	水 [1695.0]	MAA [250.0]	MPEGMAA (n=10)	[750.0]		
19	(19)	水 [1695.0]	MAA [300.0]	PEGMAE (n=25)	[700.0]		
20	(20)	水 [1695.0]	MAA [300.0]	PEGMAE (n=25)	[700.0]		
21	(21)	水 [349.6]	MA [687.0]	PEGMAE (n= 5)	[1648.0]		

MAA：メタクリル酸 SA：アクリル酸ナトリウム MA：マレイン酸

MPEGMAA：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル

PEGMAA：ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル

PEGMAE：ポリエチレングリコールモノアクリルエーテル

実施例	反応組成：「」内数字は重量部		反応温度 (℃)	アルカリ 性物質	pH	分子量
	消泡剤 (I I)	重合開始剤				
7	ブルロニック L-64 a)	[7.0] APS [20.0]	95	50%NaOH	8.0	36000
8	ブルロニック L-64 a)	[7.0] APS [38.0]	95	50%NaOH	8.0	40000
9	ブルロニック L-64 a)	[1.4] APS [38.0]	95	50%NaOH	8.0	39000
10	C ₁₂ ~ ₁₄ アルコールへのオキシエチレン オキシプロピレン付加物	[14.0] APS [33.0]	95	50%NaOH	8.1	37000
11	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ノニルフェニルエーテル	[7.0] APS [22.0]	95	50%NaOH	8.5	113000
12	サーフィノール440 b)	[7.0] APS [26.1]	95	50%NaOH	7.7	53000
13	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン オレイン酸エステル	[7.0] APS [31.3]	95	50%NaOH	7.6	34000
14	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ソルビタンモノラウリン酸エステル	[21.0] APS [12.5]	95	50%NaOH	8.0	16000
15	ポリオキシプロピレンドデシルベン ゼンスルホン酸エステル	[21.0] APS [69.5]	95	50%NaOH	8.0	78000
16	ポリオキシエチレンステアリン酸エステル	[21.0] APS [38.0]	95	50%NaOH	7.9	19000
17	ポリオキシエチレンラウリンアミン	[21.0] APS [33.0]	95	50%NaOH	8.1	32000
18	ブルロニック L-64 a)	[7.0] APS [20.0]	95	30%(CaOH) ₂	7.5	35000
19	サーフィノール440 b)	[7.0] APS [20.0]	95	50%NaOH	7.1	30000
20	サーフィノール440 b)	[7.0] APS [20.0]	95	TEA	7.1	30000
21	C12~14アルコールへのオキシエチレン オキシプロピレン付加物	[23.2] APS [85.8]	95	50%NaOH	7.8	6000

a) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物 (旭電化株式会社製)

b) アセチレンアルコールポリオキシエチレン付加物 (日信化学工業株式会社製)

c) 単量体混合物は40%水溶液で、重合開始剤は5%水溶液でそれぞれ添加を行なう。

APS：過硫酸アンモニウム

TEA：トリエタノールアミン

実施例	セメント分散剤	反応組成：[] 内数字は重量部		反応温度 (°C)	架橋後分子量
		共重合体 (A)	架橋剤		
22	(22)	セメント分散剤 (1) [Nw : 35000]	0-フタル酸ジグリシジルエステル	95	220000
23	(23)	セメント分散剤 (1) [Nw : 35000]	ポリエチレングリコール ジグリシジルエーテル (n=9)	95	300000
24	(24)	セメント分散剤 (4) [Nw : 38000]	1, 6-ヘキサジオール ジグリシジルエーテル	95	200000
25	(25)	セメント分散剤 (6) [Nw : 6000]	アジピン酸ジグリシジル エステル	95	150000

【0075】

【表6】

実施例	セメント 分散剤	反応組成： [] 内数字は重量部			その他の 単量体
		仕込溶媒	不飽和カルボ ン酸系単量体	その他の単量体	
26	(26)	トルエン [2730]	無水マレイン酸 [490]	1-ヘキセン [420]	
27	(27)	メチルエチル ケトン [2571]	無水マレイン酸 [686]	イソブチレン [364]	スチレン [52]
28	(28)	トルエン [2745]	無水マレイン酸 [147]	メトキシポリエチレン グリコールアリル エーテル [768]	
実施例	反応組成： [] 内数字は重量部			反応温度 (℃)	分子量
	消泡剤 (Ⅱ)	重合開始剤			
26	C ₁₂ ～ ₁₄ アルコールへの オキシエチレンオキシ プロピレン付加物 [9, 1]		ABIBN [27, 0]	80	5200
27	ポリオキシエチレンラウリル アミン [5, 5]		ABIBN [10, 0]	80	6000
28	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン 付加物 [6, 4]		ブチルパーオキシサイド [10, 0]	90	9000

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

【0076】

比較セメント分散剤 (1) を製造するための比較例 1
 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 1695 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 10 個) 800 部、メタクリル酸 200 部および水 1500 部からなる単量体水溶液と 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 672 部とのそれぞれを 4 時間で滴下し、滴下終了後さらに 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 168 部を 1 時間で滴下した。その後 1 時間引き続いて 95℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量 35,000 の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 (1) を得た。

【0077】

比較セメント分散剤 (2) を製造するための比較例 2
 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 1695 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 10 個) 800 部、メタクリル酸 200 部、ポリオキシアルキレン系消泡剤であるブルニック L-64 (旭電化株式会社製のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン付加物) 0.005 部および水 1500 部からなる単量体水溶液と 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 672 部とのそれぞれを 4 時間で滴下し、滴下終了後さらに 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 168 部を 1 時間で滴下した。その後 1 時間引き続いて 95℃に温度

を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量 35,000 の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 (2) を得た。

【0078】

比較セメント分散剤 (3) を製造するための比較例 3
比較例 1 で得られたら比較セメント分散剤 (1) 100 部にポリアルキレン系消泡剤であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンノニルフェニルエーテルを 0.1 部混合して比較セメント分散剤 (3) を得た。

【0079】

比較セメント分散剤 (4) を製造するための比較例 4
温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 349.6 部とポリエチレングリコールモノアリルエーテル (エチレンオキシドの平均付加モル数 5 個) 1648 部とを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃ まで加熱した。次に、マレイン酸 687 部、水 1030 部および過硫酸アンモニウム 57.2 部からなる単量体／重合開始剤混合水溶液を 2 時間で滴下し、滴下終了後さらに 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 527 部を 1 時間

た。

【0080】

比較セメント分散剤 (5) を製造するための比較例 5
比較例 4 で得られたら比較セメント分散剤 (4) 100 部にポリアルキレン系消泡剤である $C_{12} \sim C_{14}$ アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物を 0.1 部混合して比較セメント分散剤 (5) を得た。

【0081】〔貯蔵安定性の試験〕表 1～6 に示した 28 種類の本発明のセメント分散剤中の消泡剤の粒子径の測定および 50℃ で静置し、相溶性の程度を目視で観察することにより貯蔵安定性を調べた。なお、比較のために、比較例 3 で得られた比較セメント分散剤 (3) および比較例 5 で得られた比較セメント分散剤 (5) についても合わせて試験した。なお、消泡剤の粒子径は、レーザー回析型粒度分析計 (マイクロトラック FRA) を使用して行なった。これらの結果を表 7 および表 8 に示す。なお、表 7 および表 8 において、相溶性評価は、つぎのとおりである。

【0082】○：均一に相溶もしくは安定に分散

△：相溶せず、分離不安定

×：二層分離

【0083】

【表 7】

10

20

実施例	用いた セメント 分散剤	経過日数			粒子径 (μm)
		直後	50℃、 1日後	50℃、 1月後	
1	セメント分散剤 (1)	○	○	○	1. 3
2	セメント分散剤 (2)	○	○	○	1. 7
3	セメント分散剤 (3)	○	○	○	1. 3
4	セメント分散剤 (4)	○	○	○	1. 4
5	セメント分散剤 (5)	○	○	○	7. 1
6	セメント分散剤 (6)	○	○	○	5. 7
7	セメント分散剤 (7)	○	○	○	1. 8
8	セメント分散剤 (8)	○	○	○	1. 2
9	セメント分散剤 (9)	○	○	○	1. 2
10	セメント分散剤 (10)	○	○	○	1. 5
11	セメント分散剤 (11)	○	○	○	1. 3
12	セメント分散剤 (12)	○	○	○	1. 5
13	セメント分散剤 (13)	○	○	○	1. 2
14	セメント分散剤 (14)	○	○	○	1. 4
15	セメント分散剤 (15)	○	○	○	1. 4
16	セメント分散剤 (16)	○	○	○	1. 5
17	セメント分散剤 (17)	○	○	○	1. 2
18	セメント分散剤 (18)	○	○	○	1. 3
19	セメント分散剤 (19)	○	○	○	1. 4
20	セメント分散剤 (20)	○	○	○	1. 4
21	セメント分散剤 (21)	○	○	○	5. 7
22	セメント分散剤 (22)	○	○	○	1. 3
23	セメント分散剤 (23)	○	○	○	1. 3
24	セメント分散剤 (24)	○	○	○	1. 4
25	セメント分散剤 (25)	○	○	○	5. 7
26	セメント分散剤 (26)	○	○	○	-
27	セメント分散剤 (27)	○	○	○	-
28	セメント分散剤 (28)	○	○	○	-

粒子径測定 - : 粒子径が0. 1 μm 以下もしくは熔融状態で測定不可能

【0084】

【表 8】

比較例	用いた セメント 分散剤	経過日数			粒子径 (μm)
		直後	50℃、 1日後	50℃、 1月後	
3	比較セメント分散剤 (3)	△	×	×	2. 2
5	比較セメント分散剤 (5)	△	×	×	5. 2

【0085】 [コンクリート試験] セメントとして普通ポルトランドセメント (3 銘柄等量混合 : 比重 3. 16)、細骨材として大井川水系産陸砂と木更津産山砂との混合砂 (比重 : 2. 62、FM2. 71)、粗骨材として東京都青梅産硬質砂岩砕石 (比重 2. 64、MS20mm) を用いた。

【0086】 一方、セメント分散剤としては、表 1~6 に示した 28 種類の本発明のセメント分散剤、および比較のために比較セメント分散剤 (1) ~ (5) ならびにナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (NSF)、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物 (MSF) を用い

た。ここで、比較セメント分散剤 (1)、(2) および (4) は、それ自身に空気連行性があるために空気連行剤を用いての連行空気量の調整を行わず、それ以外の本発明のセメント分散剤 (1) ~ (17)、比較セメント分散剤 (3) および (5) および NSF、MSF については、市販の空気連行剤 (株式会社エヌエムビー製のボゾリス No. 303A) を表 9 および表 10 に示した添加量で用いて連行空気量の調整を適宜行なった。

【0087】 セメント分散剤を配合しないプレーンコンクリートの配合条件は、単位セメント量 320 kg/m³、単位水量 203 kg/m³ (水/セメント比 63、

4%) および細骨材率 49% であり、セメント分散剤を配合したコンクリートの配合条件は、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 166 kg/m^3 (水/セメント比 51.9%) および細骨材率 47% である。

【0088】上記条件下に、コンクリートを製造し、スランプ値および空気量の経時変化を測定しスランプロスおよび空気連行性を評価した。また、コンクリートの凝結時間および材令 28 日圧縮強度についても測定した。

【0089】なお、コンクリートの混練には強制練りミキサーを用い、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格 (JIS A 1101、1108、1128、1132、6204) に準拠して行なった。

【0090】結果を表 9~14 に示す。

【0091】

【表 9】

実施例	用いた セメント分散剤	セメント分散 剤添加量 a)	空気連行剤 添加量 b)
1	セメント分散剤 (1)	0.15	0.012
2	セメント分散剤 (2)	0.15	0.010
3	セメント分散剤 (3)	0.15	0.005
4	セメント分散剤 (4)	0.15	0.012
5	セメント分散剤 (5)	0.17	0.011
6	セメント分散剤 (6)	0.17	0.015
7	セメント分散剤 (7)	0.15	0.012
8	セメント分散剤 (8)	0.15	0.010
9	セメント分散剤 (9)	0.15	0.003
10	セメント分散剤 (10)	0.15	0.015
11	セメント分散剤 (11)	0.15	0.008
12	セメント分散剤 (12)	0.15	0.010
13	セメント分散剤 (13)	0.15	0.018
14	セメント分散剤 (14)	0.15	0.020
15	セメント分散剤 (15)	0.15	0.010
16	セメント分散剤 (16)	0.15	0.008
17	セメント分散剤 (17)	0.15	0.016
18	セメント分散剤 (18)	0.15	0.012
19	セメント分散剤 (19)	0.15	0.010
20	セメント分散剤 (20)	0.15	0.010
21	セメント分散剤 (21)	0.17	0.015
22	セメント分散剤 (22)	0.18	0.012
23	セメント分散剤 (23)	0.18	0.012
24	セメント分散剤 (24)	0.18	0.010
25	セメント分散剤 (25)	0.18	0.015
26	セメント分散剤 (26)	0.17	0.016
27	セメント分散剤 (27)	0.15	0.015
28	セメント分散剤 (28)	0.12	0.012

注 a) セメントに対する固形分の重量%

b) セメントに対する重量%

【0092】

40 【表 10】

比較例	用いたセメント分散剤	セメント分散 剤添加量 a)	空気連行剤 添加量 b)
A	ブレーションコンクリート	-	-
B	NSF	0.50	0.008
C	MSF	0.60	0.002
1	比較セメント分散剤 (1)	0.15	-
2	比較セメント分散剤 (2)	0.15	-
3	比較セメント分散剤 (3)	0.15	0.011
4	比較セメント分散剤 (4)	0.15	-
5	比較セメント分散剤 (5)	0.15	0.013

注 a) セメントに対する固形分の重量%

b) セメントに対する重量%

【0093】

【表11】

例		スランプ値 (cm) / 空気量 (vol%)			
		攪拌直後	30分後	60分後	90分後
実施例	1	19. 0/4. 1	19. 0/3. 9	17. 5/3. 7	17. 5/4. 0
	2	18. 5/3. 9	17. 0/3. 7	16. 5/3. 3	17. 0/3. 5
	3	17. 5/4. 0	18. 5/3. 7	18. 0/3. 8	17. 0/3. 8
	4	19. 0/4. 0	17. 0/3. 8	16. 5/3. 8	17. 0/3. 5
	5	17. 5/4. 2	18. 0/4. 3	17. 5/4. 0	17. 0/3. 8
	6	18. 5/4. 2	17. 5/4. 1	17. 5/3. 9	18. 0/3. 7
	7	18. 5/3. 7	18. 0/3. 6	17. 0/3. 5	17. 5/3. 7
	8	18. 0/4. 0	18. 0/4. 0	18. 5/3. 8	17. 5/4. 1
	9	18. 5/3. 9	18. 0/4. 1	18. 0/3. 8	17. 0/3. 8
	10	19. 0/4. 5	18. 0/4. 0	17. 0/4. 3	18. 5/4. 2
	11	18. 5/3. 8	17. 0/4. 0	18. 0/3. 8	19. 5/3. 7
	12	19. 0/4. 0	17. 0/4. 0	18. 5/4. 2	17. 0/3. 7
	13	18. 0/4. 5	17. 0/4. 0	17. 5/4. 1	17. 5/4. 4
	14	19. 0/4. 0	19. 0/4. 0	17. 5/3. 8	17. 5/3. 7
	15	18. 0/4. 0	17. 0/4. 3	18. 5/3. 8	17. 0/3. 7
	16	18. 5/4. 1	19. 0/4. 0	17. 5/3. 8	17. 5/3. 7
	17	18. 0/4. 0	18. 0/4. 0	17. 5/3. 7	17. 5/3. 8
	18	18. 5/3. 9	15. 5/3. 6	17. 5/3. 9	17. 5/3. 7

【0094】

【表12】

例	スランプ値 (cm) / 空気量 (vol%)				
		撈拌直後	30分後	60分後	90分後
実 施 例	19	18.5/3.9	18.0/4.0	18.0/4.0	17.5/3.8
	20	18.0/4.1	17.0/3.8	17.0/3.9	17.5/3.6
	21	19.0/3.8	17.0/3.4	17.0/3.7	17.0/3.5
	22	17.0/3.4	20.5/3.7	19.5/3.6	19.0/3.5
	23	17.0/3.6	20.0/3.5	19.5/3.6	18.0/3.6
	24	17.0/3.9	20.0/3.9	19.0/4.0	18.5/3.7
	25	17.0/4.0	21.0/4.1	19.0/3.7	17.5/3.9
	26	19.5/4.1	19.0/3.7	18.0/3.0	17.5/3.3
	27	18.0/4.3	18.0/4.1	17.0/4.2	17.0/3.9
	28	18.5/3.7	18.0/3.8	18.5/3.5	17.5/3.5
比 較 例	A	19.0/2.0	17.5/2.0	15.5/1.8	12.5/1.7
	B	18.0/4.4	10.5/4.1	6.5/3.8	4.0/3.3
	C	18.5/4.2	9.5/4.0	6.5/3.9	4.0/3.1
	1	19.0/4.4	19.0/4.2	18.0/4.4	17.0/4.6
	2	18.5/4.2	18.0/4.3	15.5/4.3	17.5/4.6
	3	18.0/3.9	18.5/3.9	17.0/4.3	16.5/4.6
	4	18.5/4.6	17.5/4.5	17.5/4.5	17.0/4.7
	5	19.0/3.7	17.0/4.0	18.6/4.5	18.5/5.1

【0095】

【表13】

例		凝結時間 (時-分)		28日圧縮強度 (kgf/cm ²)
		基礎	終軸	
実 施 例	1	6-20	8-30	480
	2	6-20	8-10	472
	3	6-30	8-30	467
	4	6-20	8-40	461
	5	6-30	8-20	458
	6	6-10	8-40	462
	7	6-10	8-40	477
	8	6-20	8-30	470
	9	6-00	8-40	488
	10	6-30	8-40	494
	11	5-50	8-10	453
	12	6-00	8-50	475
	13	6-20	9-00	455
	14	6-30	8-50	459
	15	6-40	9-10	486
	16	6-00	8-30	477
	17	6-10	8-20	463
	18	6-20	9-00	473

【0096】

【表14】

例		凝結時間 (時-分)		28日圧縮強度 (kgf/cm ²)
		基礎	終軸	
実 施 例	19	6-30	8-10	474
	20	6-20	8-20	459
	21	6-20	8-10	462
	22	6-50	9-10	468
	23	6-40	9-00	473
	24	6-50	8-50	461
	25	6-50	9-20	456
	26	6-30	8-30	479
比 較 例	27	6-10	8-20	459
	28	6-20	8-40	462
	A	5-40	7-50	329
	B	5-30	7-30	407
	C	5-30	7-40	410
	1	6-20	8-20	422
	2	6-20	8-40	431
	3	6-30	8-30	419
	4	6-00	8-30	417
	5	6-10	8-20	425

【0097】表9～10から、本発明のセメント分散剤の貯蔵安定性は、従来よりセメント分散剤として用いられていた共重合体に単に消泡剤を混合した場合に比べてはるかに向上していることがわかる。

【0098】表9～14から、消泡剤を使用せずに重合して得た比較セメント分散剤(1)、(4)および消泡剤の使用量が0.005%である比較セメント分散剤

(2)では、空気量が4.5～5%になり使用添加量に制約がありかつ材令28日圧縮強度も低下するのに対して、本発明のセメント分散剤は空気連行性が低下しているので空気連行剤によって任意の空気量に調整することができる。また、その他の諸物性は比較のコンクリートと同等かそれ以上であり、特に材令28日圧縮強度が大幅に向上していることがわかる。

【0099】また、重合後に消泡剤を混合した比較セメ

ント分散剤(3)および(5)は経時的に連行空気量が増加するのに対して、本発明のセメント分散剤の空気連行性は経時的に安定しており、プレーンコンクリート、NSF、MSFに比べてスランプロス防止性能にも優れていることがわかる。

【0100】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤は、従来のポリカルボン酸系高性能AE減水剤の有していた過剰な空気連行性に起因する問題点を解消するものであり、貯蔵安定性に優れ安定して適切な空気量を連行できる。したがって、本発明のセメント分散剤によれば、高減水率で流動性の良いコンクリートなどのセメント配合物を調製でき、これを硬化することにより圧縮強度の大きいコンクリート硬化物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 田原 秀行
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式
会社日本触媒高分子研究所内

(72)発明者 枚田 健
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式
会社日本触媒高分子研究所内